

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-222442

(43)Date of publication of application : 07.11.1985

(51)Int.Cl.

C07C 69/54
// C08F 2/50
C08F 20/30

(21)Application number : 59-076530

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 18.04.1984

(72)Inventor : NAKABAYASHI NORIO
MIYAMOTO RYOICHI

(54) 3-METHACRYLOXY-2-HYDROXYPROPYLOXYBENZALDEHYDE

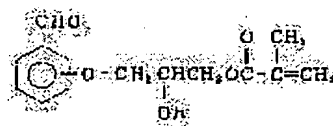
(57)Abstract:

NEW MATERIAL: The compound of formula I (the bond on the benzene ring is o-, m- or p-bond).

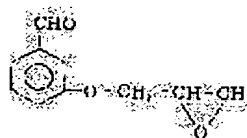
EXAMPLE: m-(3-Methacryloxy-2-hydroxypropyloxy) benzaldehyde.

USE: A photopolymerizable monomer or a cure accelerator for the polymerization of a photopolymerizable compound containing ethylenic unsaturated double bond. It is non-toxic, has high photopolymerizability, and cures rapidly even in the form of a thin film. It promotes the cure of a photopolymerizable compound without lowering the physical properties of the cured resin, and is useful as a coating material such as paint, hard coat, etc., especially as a dental composite resin, dental hard resin, etc.

PREPARATION: The compound of formula I wherein the bond on the benzene ring is m- can be prepared e.g. by condensing m-hydroxybenzaldehyde with epichlorohydrin in the presence of a basic agent, and reacting the resultant compound of formula II with methacrylic acid in the presence of a polymerization inhibitor and a catalyst.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-222442

⑬ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和60年(1985)11月7日
C 07 C 69/54 6556-4H
// C 08 F 2/50 7102-4J
20/30 1 0 1 8319-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシベンズアルデヒド

⑯ 特 願 昭59-76530

⑰ 出 願 昭59(1984)4月18日

⑱ 発 明 者 中 林 宣 男 松戸市小金原5丁目6番20号

⑲ 発 明 者 宮 本 了 一 三鷹市下連雀6丁目14番10号

⑳ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

㉑ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外4名

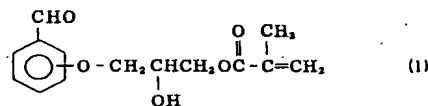
明 細 書

1. 発明の名称

3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロ
ピルオキシベンズアルデヒド

2. 特許請求の範囲

1. 次の式(I)、



(式中、ベンゼン環における結合は、o-, m-又はp-結合である。)

て表わされる3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシベンズアルデヒド。

3. 発明の詳細な説明

(発明の分野)

この発明は、新規な3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシベンズアルデヒド、並びにこの化合物を含有する組成物に関し、この化合物はそれ自体が重合性単量体であると共に、エテ

レン性不飽和二重結合含有光重合性化合物の重合における硬化促進剤として機能する。

(従来技術)

エチレン性不飽和二重結合含有光重合性化合物と感光性触媒とを含んで成る光重合性組成物、及びこの感光性触媒がカルボニル基含有光増感剤と硬化促進剤としての還元剤とから成ることはすでに知られている(特公昭54-10986号、特公昭55-33687号)。このための還元剤としてアミン、ホスフィン、スルフィン酸等が提案されているが、ホスフィンやスルフィン酸を用いた場合には光重合性が悪く、アミンを用いる場合にはその毒性が問題であった。そこで、これらの感光性触媒を構成する還元剤が有する欠点を改良すべく検討した結果、還元剤としてアルデヒドが有用なことを見出した(特願昭58-21689号)。

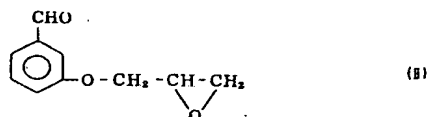
このアルデヒドは毒性を有さず、光硬化性樹脂の重合における硬化促進剤(還元剤)として有効である点において従来の還元剤が有する欠点を除去するには十分であったが、しかしながらこのア

ルデヒド基を有する化合物自体が重合性を有しない場合には、その添加量が増加するに従って光硬化性樹脂の強度が低下することが避けられなかった。

本発明者等は、前記の欠点を改良すべく、毒性を有さず、硬化促進剤として有効であり、且つそれ自体重合性を有する物質を探索した結果、同一分子内にアルデヒド基と共に重合性二重結合を有する *o* - (3 - メタクリロキシ - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ) ベンズアルデヒド、*m* - (3 - メタクリロキシ - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ) ベンズアルデヒド、及び *p* - (3 - メタクリロキシ - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ) ベンズアルデヒドが、カルボニル基含有光増感剤の存在下で他の還元剤を必要とすることなく自ら光硬化性単量体として機能し、しかも従来の硬化促進剤 (還元剤) に代って、カルボニル基含有光増感剤と共にエチレン性不飽和二重結合含有重合性化合物のための感光性触媒を構成し、硬化樹脂の物性を低下させることなく硬化を大幅に促進するという

ルデヒド、*m* - (3 - メタクリロキシ - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ) ベンズアルデヒド及び *p* - (3 - メタクリロキシ - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ) ベンズアルデヒドはいずれも新規化合物であり、実施例において詳細に後記するとく、例えば次のようにして製造することができる。

m - (3 - メタクリロキシ - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ) ベンズアルデヒドは、例えば、*m* - ヒドロキシベンズアルデヒドとエピクロルヒドリンとを、塩基性剤、例えば水酸化カリウムの存在下で、除水しながら縮合せしめることにより、次の式(II)、



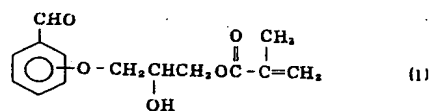
で示される *m* - ホルミルフェニルグリシジルエーテルを得、この化合物(II)を、重合禁止剤、例えば 2, 6 - ジ - *tert* - ブチルフェノール、及び触媒、例えばトリエチルベンジルアンモニウムクロリド

特開昭60-222442(2)

全く新しい知見を得、これに基づいてこの発明を完成した。

(発明の構成)

従ってこの発明は、次の式(III)



(式中、ベンゼン環における結合は、*o* -、*m* - 又は *p* - 結合である。)

で表わされる新規化合物である *o* - (3 - メタクリロキシ - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ) ベンズアルデヒド、*m* - (3 - メタクリロキシ - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ) ベンズアルデヒド及び *p* - (3 - メタクリロキシ - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ) ベンズアルデヒドに関する。

(構成の具体的な説明)

製造方法

この発明の化合物である *o* - (3 - メタクリロキシ - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ) ベンズア

ルの存在下でメタクリル酸と反応せしめることにより製造することができる。また、この方法に代えて、グリシジルメタクリレートと *m* - ヒドロキシベンズアルデヒドとを、触媒、例えばトリエチルベンジルアンモニウムクロリド、及び重合禁止剤、例えば 2, 6 - ジ - *tert* - ブチルフェノールの存在下で反応せしめることによっても製造することができる。

p - (3 - メタクリロキシ - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ) ベンズアルデヒドは、例えば、グリシジルメタクリレートと *p* - ヒドロキシベンズアルデヒドとを、例えば 2, 6 - ジ - *tert* - ブチルフェノール及びトリエチルベンジルアンモニウムクロリドの存在下で反応せしめることにより製造することができる。

o - (3 - メタクリロキシ - 2 - ヒドロキシプロピルオキシ) ベンズアルデヒドは、例えば、*o* - ヒドロキシベンズアルデヒドとエピクロルヒドリンとを、塩基性剤、例えば水酸化カリウムの存在下で除水しながら縮合せしめることにより

特開昭60-222442(3)

o-ホルミルフェニルグリシジルエーテルを得、この化合物を、例えば2,6-ジ-tert-ブチルフェノール及びトリエチルベンジルアンモニウムクロリドの存在下でメタクリル酸と反応せしめることにより製造することができる。また、この方法に代えて、グリシジルメタクリレートとo-ヒドロキシベンズアルデヒドとを、例えばトリエチルベンジルアンモニウムクロリド及び2,6-ジ-tert-ブチルフェノールの存在下で反応せしめることによっても製造することができる。

光重合性化合物としての使用

この発明の新規化合物は、その分子内にエチレン性不飽和二重結合を含有するため、それ自体光重合性化合物(単量体)として使用することができる。すなわち、この発明の化合物はカルボニル基含有光増感剤の存在下で光の照射を受けて光重合するが、この発明の化合物自体がアルデヒド基を含有するため他の還元剤の存在を必要としない。従って、この発明の新規化合物とカルボニル基含有光増感剤を混合することにより新規な光重合性

組成物が得られる。

前記のカルボニル基含有光増感剤としては、例えば、 α -ジケトン化合物、 α -ケトアルデヒド化合物、 α -ケトカルボン酸化合物、 α -ケトカルボン酸エステル等を挙げることができる。これらの化合物は単独で使用することもでき、又2種類以上組合わせて使用することもできる。

この光重合組成物には、必要があれば、弊害が生じない範囲内で従来の還元剤をさらに加えることができ、又常用の無機充填剤、顔料、各種安定剤などを加えることができる。

硬化促進剤としての使用

この発明の新規化合物は、その分子内にアルデヒド基を含有するため、硬化促進剤として従来の還元剤に代えて使用することができ、しかも分子内にエチレン性不飽和二重結合を含有し、それ自体重合性を有するから、その添加量を増加しても樹脂の強度を低下せしめることがない。すなわち、この発明の化合物をカルボニル基含有光増感剤と混合することによりエチレン性不飽和二重結合含

有光重合性化合物の重合用感光性触媒組成物を製造することができ、又この発明の化合物、カルボニル基含有光増感剤及びエチレン性不飽和二重結合含有光重合性化合物を混合することにより新規な光重合性組成物を製造することができる。

前記の光重合性組成物中のエチレン性不飽和二重結合含有光重合性組成物としては、例えば、オレフィン化合物、ジオレフィン化合物、アクリル酸誘導体、モノ-及びジ-メタクリル酸誘導体、ビニルエステル化合物、ビニル化合物等を挙げることができるがこれらに限定されない。これらの重合性化合物は単独で、又は2種類以上組合わせて使用することができる。

また、この光重合性組成物中のカルボニル基含有光増感剤としては、この発明の化合物とカルボニル基含有光増感剤とを含んで成る光重合性組成物に関して例示したものを使用することができる。

(発明の効果)



この発明の新規化合物及びカルボニル基含有光増感剤とを含んで成る光重合性組成物は光重合性

が良く薄膜の状態でも非常に良く硬化するので、塗料、ハードコート、フォトエッチング被覆用等のコーティング材として優れており、特に歯科用コンポジットレジン、歯科用硬質レジン等として有用である。又、硬化促進剤として従来の還元剤に代えてこの発明の新規化合物を含有する光硬化性組成物においては、この硬化促進剤を増加しても樹脂の強度が低下することがなく、しかも硬化促進剤自体が毒性を有しないから、この組成物から得られる樹脂もやはり歯科用コンポジットレジン、歯科用硬質レジン等として有用である。

次に実施例によりこの発明をさらに具体的に説明する。

実施例1. m-(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)ベンズアルデヒドの合成

逆流冷却器及び水抜き装置を装着した500mlの反応器に45.8g(0.375モル)のm-ヒドロキシベンズアルデヒド及び173.5g(1.88モル)のエピクロルヒドリンの混合溶液を仕込み、

還流温度において、脱水しながら40%水酸化ナトリウム水溶液52.4gを3時間にわたって加えることにより反応せしめた。次にこの反応混合物に200mlのクロロホルムを加え、1N水酸化ナトリウム水溶液200mlにより洗浄し、さらに水により洗浄した後蒸発濃縮し、さらに真空蒸留することにより35.3g(0.198モル)のm-ホルミルフェニルグリシジルエーテル〔化合物(II)〕を無色油状物として得た。(沸点:114~116.5℃/0.2mmHg; IR(cm^{-1}): CHO 1695, C=C 1597, -C-O-C- 1260, 1035,  910,  862, 785。)

次にこのm-ホルミルフェニルグリシジルエーテル8.9g(0.05モル)と6.02g(0.07モル)のメタクリル酸とを、7.5gの2,6-ジ-tert-ブチルフェノール及び0.15gのトリエチルベンジルアンモニウムクロリドの存在下で80℃にて6時間反応せしめた。次にこの反応混合物

にて8時間反応せしめた。次にこの反応混合物に20mlのクロロホルムを添加し、1N水酸化ナトリウム水溶液50mlずつを用いて3回洗浄し、次に水を用いて3回洗浄し、室温にてさらに3回洗浄し、蒸発濃縮し、標記化合物を得た。この化合物のNMRスペクトルは実施例1で得られた最終生成物のそれと同一であった。

実施例3. p-(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)ベンズアルデヒドの合成

7.1g(0.05モル)のグリシジルメタクリレートと6.71g(0.055モル)のp-ヒドロキシベンズアルデヒドとを、7.0gの2,6-ジ-tert-ブチルフェノール及び1.5gのトリエチルベンジルアンモニウムクロリドの存在下で85℃にて4時間反応せしめた。この反応混合物に200mlのクロロホルムを添加し、実施例3と同様にしてアルカリ洗浄、水洗浄及び濃縮を行い、ほぼ定量的に標記化合物を得た。

IR(cm^{-1}): OH 3300 broad,  1720

特開昭60-222442(4)


に15mlのクロロホルムを添加し、1N水酸化ナトリウム水溶液70mlにより洗浄し、さらに水により洗浄中和し、蒸発濃縮することにより標記化合物を黄色油状物として得た。


IR(cm^{-1}): 3400, 2930, 1710(sh), 1690, 1595, 1585, 1447, 1385, 1315, 1285, 1260, 1165, 1047, 945, 870, 785, 757, 680。

NMR(δ ; ppm): 1.95s(3H), 3.83(1H), 4.10m(2H), 4.43m(2H), 5.58m(1H), 6.12m(1H), 6.83~7.58m(4H), 9.92s(1H)。

実施例2. m-(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)ベンズアルデヒドの合成

7.1g(0.05モル)のグリシジルメタクリレートと6.71g(0.055モル)のm-ヒドロキシベンズアルデヒドとを、12.6gのトリエチルベンジルアンモニウムクロリド及び7gの2,6-ジ-tert-ブチルフェノールの存在下で80℃

(sh), CHO 1688, C=C 1592 1580, -C-O-C-1260,  820。

NMR(δ ; ppm): 1.95 broad, s, (3H), 4.0~4.5, m, 5H(-CH₂-CH-CH₂-), 5.58, m, 1H, 6.12, broad, s, 1H (CH₂=C<), 7.33, A₂B₂ type, 4H (), 9.92, s, 1H(CHO)。

特許出願人

三井石油化学工業株式会社

特許出願代理人

弁理士	青	木	明
弁理士	西	昭	和
弁理士	福	本	積
弁理士	山	口	昭
弁理士	西	山	雅